

Process for the production of decorated tableware with increased resistance to scratches caused by cutlery

Publication number: ES2157630T

Publication date: 2001-08-16

Inventor: HUBER ADALBERT DR (DE); SPEER DIETRICH DR (DE); WACHOWITZ GABRIELE (DE); JARNICKI HOLGER (DE)

Applicant: DMC2 DEGUSSA METALS CATALYSTS

Classification:

- **international:** C03C8/14; C03C8/18; C04B41/50; C04B41/86; C09C1/00; C09C1/40; C03C8/00; C04B41/45; C04B41/86; C09C1/00; C09C1/40; (IPC1-7): C09C1/00; C03C8/14; C03C8/18; C04B41/86

- **european:** C03C8/14; C03C8/18; C04B41/50M; C04B41/86; C09C1/00D; C09C1/40D

Application number: ES19980117044T 19980909

Priority number(s): DE19971043852 19971004

Also published as:



EP0906939 (A1)



US6103312 (A1)



EP0906939 (B1)



DE19743852 (C1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for ES2157630T

Abstract of corresponding document: **US6103312**

The resistance of tableware decorations to cutlery scratches can be improved by using a decoration coloring substance whose coloring component is a molecular sieve charged with a metal selected from V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt and/or an ion or a compound of the metal. The coloring component is preferably an aluminosilicate or silicalite charged with Au, Pt, Pd or Cu.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 157 630**

(51) Int. Cl.⁷: C09C 1/00

C04B 41/86

C03C 8/14

C03C 8/18

(12)

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **98117044.2**

(86) Fecha de presentación : **09.09.1998**

(87) Número de publicación de la solicitud: **0 906 939**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.1999**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de decoraciones para vajillas con resistencia incrementada a las huellas de desgaste ocasionadas por los cubiertos.**

(30) Prioridad: **04.10.1997 DE 197 43 852**

(73) Titular/es:
**Dmc2 Degussa Metals Catalysts Cerdec AG
60287 Frankfurt am Main, DE**

(45) Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.08.2001

(72) Inventor/es: **Huber, Adalbert;
Speer, Dietrich;
Wachowitz, Gabriele y
Jarnicki, Holger**

(45) Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.08.2001

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Procedimiento para la producción de decoraciones para vajillas con resistencia incrementada a las huellas de desgaste ocasionadas por los cubiertos.

El invento se refiere a un procedimiento para la producción de decoraciones coloreadas para vajillas, las cuales presenten una resistencia incrementada a la formación de huellas de desgaste ocasionadas por los cubiertos.

La producción de decoraciones coloreados sobre materiales cerámicos, tales como vajillas de loza, porcelana china y porcelana es de por sí conocida (véase Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4^a edición, tomo 14 (1977), páginas 9-10). Mediante las más variadas técnicas de aplicación, tales como pintado, inmersión, pulverización, pero especialmente por impresión directa o indirecta, se aplica una pintura para decoración, con la forma del decorado, sobre el material que se ha de decorar y, después, se cura al horno.

La pintura para decoración se compone esencialmente de un componente que confiere el color, habitualmente un pigmento, y un fundente de vidrio habitualmente a base de una o varias fritas de vidrio. En el caso de decoraciones de vajillas hay que diferenciar entre una decoración por vitrificación superior y una decoración por vitrificación interna: por lo general, después de la cochaña de vitrificación se aplica la decoración sobre la pieza de vajilla a decorar mediante impresión directa o indirecta (técnica de la calcomanía) y, después, se cura al horno en el caso de una decoración por vitrificación superior, en la cochaña normal a aproximadamente 780 a 900°C o en la cochaña rápida a elevada temperatura a más de 900°C hasta aproximadamente 1100°C y, en el caso de una decoración por vitrificación interna, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 1100 a 1250°C.

La vajilla de porcelana, especialmente vajilla para hoteles, está expuesta a elevadas solicitudes por las aguas de lavado alcalinas de los lavavajillas y por la acción de los cubiertos durante su uso. Por la acción de los cubiertos sobre las piezas de vajilla decoradas, se llega a huellas de desgaste grises, las cuales perjudican el aspecto estético. Huellas de desgaste de este tipo debidas a los cubiertos metálicos son especialmente perjudiciales en el caso de decoraciones de gran superficie, cada vez más solicitadas en el comercio. Hasta ahora, el problema sólo se pudo resolver en parte por medio de una decoración por vitrificación interna, en la cual la decoración se sumerge parcialmente en la capa vitrificada durante el curado al horno.

Por lo tanto, es misión del invento señalar vías para incrementar la resistencia de las decoraciones frente a los huellas de desgaste ocasionadas por los cubiertos.

Se encontró un procedimiento para la producción de decoraciones para vajillas con resistencia incrementada a las huellas de desgaste ocasionadas por los cubiertos, el cual abarca la aplicación sobre la vajilla de una pintura para decoración que contiene un componente que confiere el color y un fundente de vidrio, y el curado al

horno de la decoración, el cual se caracteriza porque como componente que confiere el color se utiliza un tamiz molecular cargado con al menos un metal de la serie V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt y/o un ion o un compuesto del metal, y porque la decoración se cura al horno bajo unas condiciones, bajo las cuales el tamiz molecular se convierte en parte componente del fundente de vidrio.

En el caso de las pinturas para decoración que se han de utilizar para la solución del problema, se trata especialmente de las que se describen en la solicitud de patente alemana 197 09 100.8. Toda la divulgación del citado documento DE 197 09 100.8 se incluye en el presente invento.

Conforme a una forma de realización preferida, como componente que confiere el color se utiliza un tamiz molecular cargado esencialmente con un metal de la serie oro, paladio, platino y cobre. El término "esencialmente" significa que adicionalmente al metal que confiere el color, puede haber presentes en escasa medida uno o varios metales, iones metálicos o compuestos metálicos, modificadores de la tonalidad, de la serie V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ag, Cu, así como de los metales nobles. De modo especialmente preferido se utilizan pinturas para decoraciones de color rosa (color púrpura), siendo el componente que confiere el color de la pintura para decoración un tamiz molecular que contiene un oro elemental o un compuesto de oro, el cual, para la modificación del color, por ejemplo para un desplazamiento del rojo, puede contener adicionalmente plata o un compuesto de plata. Para decoraciones grises se emplea preferentemente un tamiz molecular que contenga paladio.

El componente que confiere el color puede presentar en la pintura para decoración la pintura para decoración ya definitiva, por ejemplo colores púrpura en el caso de la presencia de oro coloidal, o bien el color se forma primeramente en la cochaña a partir de un precursor del color, por ejemplo por descomposición térmica de un compuesto de oro. Siempre que el tamiz molecular contenga uno o varios de los metales genéricos unidos en forma iónica o adsorbidos en forma de compuestos metálicos, los cuales durante la cochaña no se descompongan en los metales, a partir de ellos se pueden formar en el curado al horno también pigmentos con un tamaño de partículas primarias muy inferior al tamaño habitual. Este tipo de pigmentos son tan finos que apenas contribuyen a la formación de huellas de desgaste ocasionadas por los cubiertos.

En el caso de tamices moleculares como soportes para el metal, ion metálico o compuesto metálico, que confiere el color, se trata preferentemente de silicatos de aluminio, especialmente silicatos de aluminio con un módulo de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 10 a 100, tal como ZSM 5 o zeolita-beta, silicalitos escasos o exentos de aluminio, silicalitos que contienen titanio, tales como TS-1, TS-2 o Ti-zeolita-beta, ferrosilicatos y silicatos mesoporosos.

La aplicación de la decoración sobre la vajilla abarca medidas conocidas, a saber el empastado de la pintura para decoración, la impresión y el curado al horno. Preferentemente, la decoración

se aplica sobre porcelana vitrificada y se cura al horno a una temperatura en el intervalo de 1000 a 1250°C, especialmente 1100 a 1250°C.

El incremento de la resistencia frente a huellas de desgaste ocasionadas por los cubiertos, conforme al invento, se atribuye a que en la superficie de la decoración curada al horno no sobresalen ningunos cristales de pigmento o sólo los extremadamente pequeños y, con ello, poco efectivos a la abrasión, los cuales debido a su dureza y, con ello, al efecto de lija, son responsables de las huellas de desgaste ocasionadas por los cubiertos. El tamaño de las partículas de las sustancias que confieren el color en la decoración curada al horno, a saber preferentemente de los metales nobles de la serie Au, Pd, Pt y Cu, se encuentra en el intervalo nanométrico y, con ello, ya no es efectivo para el desgaste. La estructura del armazón del tamiz molecular se rompe en el proceso de fusión de la decoración durante el curado al horno y forma un componente del fundente de vidrio. Con ello, no sobresalen de la superficie de la decoración cristales discretos algunos del componente que confiere el color de la pintura para decoración empleada, que provoquen desgaste. Tal como se desprende de los ensayos comparativos, los colorantes para decoración a utilizar conforme al invento conducen a huellas de desgaste ocasionadas por los cubiertos de magnitud esencialmente menor que en caso de la utilización de pinturas para decoración de igual o parecido color a base de pigmentos colorantes habituales.

Ejemplos

Prescripciones generales

Las planchas de ensayo a investigar se prepararon como sigue:

1. Pintado de la pintura para decoración en una mezcla de etanol/acetona en un molino Bloch-Rosetti - 120 minutos, 50 g de material de molienda, 150 g de bolas de molienda.
2. Empastado de la pintura para decoración en un medio a presión (nº 80820 de Cerdec AG) - 10 partes en peso de pintura para decoración y 6 partes en peso de medio.
3. Impresión sobre papel de calcomanía mediante tamiz de nilón del 100; cubrir con película.
4. Decoración de platos de porcelana mediante calcomanías.
5. Curar al horno: horno de empuje, 90 minutos, 1140°C o, respectivamente, 1220°C.

Se examinaron (i) la estabilidad frente al lavavajillas y (ii) la resistencia frente al desgaste ocasionado por los cubiertos (ensayo de desgaste):

(i): 500 ciclos de lavado según la norma DIN 50275 utilizando un limpiador conforme a DIN 44990. Evaluación: 5 = ninguna reducción del brillo, 4 = escasa reducción del brillo, 3 = con brillo ligeramente mate, 2 = con brillo mate, 1 = mate pétreo, sin brillo.

5 (ii): El filo de un cuchillo de acero al cromo (18 % de Cr) se pasa raspando 5 veces sobre la superficie decorada; se evalúan el tipo y la fuerza del desgaste por el metal: 5 = ninguna huella de desgaste; 4 = huellas de desgaste limpiables, 3 = huellas de desgaste no totalmente eliminables por limpieza, 2 = fuertes huellas de desgaste, no eliminables, 1 = huellas de desgaste muy fuertes, no eliminables.

Ejemplo 1 (B1) y Ejemplo comparativo 1 (VB1)

En B1 se empleó una pintura para decoración a base de una frita de vidrio que contiene plomo (nº 90369 de Cerdec AG) y una zeolita que contiene oro (ZSM 5). La concentración en volumen de pigmento de la pintura para decoración (PVK) era 50 %.

En VB1, la pintura para decoración contenía como fundente una frita de vidrio que contenía plomo (nº 90234 de Cerdec AG), y como componente que confiere color un óxido mixto de estaño-antimonio con un tamaño medio de granos $d_{50} = 0,8 \mu\text{m}$ y $d_{90} = 2,8 \mu\text{m}$; PVK 40 %. Los resultados se muestran en la Tabla.

	B 1		VB 1	
Temperatura de cochura (°C)	1140	1220	1140	1220
Color	gris		gris	
Estabilidad frente al lavavajillas	2,5	2,5	1,5	1,5
Huellas de desgaste	2,5	2,5	2	2

Al utilizar una pintura para decoración gris conforme a las reivindicaciones, en lugar de una pintura para decoración convencional, que contiene un pigmento gris, se pudo incrementar la resistencia frente a las huellas de desgaste ocasionadas por los cubiertos.

Ejemplo 2 (B2) y Ejemplo comparativo 2 (VB2)

En cada caso, se emplearon pinturas para decoración de color rosa - en B2 a) a c), en cada caso una pintura con una zeolita que contiene oro coloidal (ZSM 5), y en VB2 un CaSnSiO_5 dotado con cromo (d_{50} aproximadamente $4 \mu\text{m}$). La composición y resultados se muestran en la Tabla.

Ejemplo nº	B2		VB 2	
	a	b	c	
PMK	17	34	34	40
Fundente (nº de Cerdec AG)	90295	90234	90347	90369
Estabilidad frente al lavavajillas	3,5/3,5	2/2	3/3,5	2 2
Huellas de desgaste*)	5/4,5	4/4,5	3/4,5	3 2

*) Valores después de la cochura a 1140°C/1220°C

Ejemplos 3 a) y b) y Ejemplo comparativo 3 a) y b)

Se emplearon pinturas para decoración grises con los fundentes y la concentración en volumen de pigmento (PVK) indicados en la Tabla. La Tabla contiene, además, los resultados de los ensayos de desgaste (valores medios de 3 determinaciones), modificándose las condiciones de ensayo

con respecto a la prescripción general con objeto de una mejor reproducibilidad. En cada caso, se curó en horno de empuje a 1180°C, 90 minutos.

Nº	B 3a)	B 3b)	VB 3a)	VB 3b)
Componente que confiere color	Pd-Zeolita (ZSM 5)	Óxido mixto de estaño-antimonio		
Fundente (nº de Cerdec AG)	90234	90369	90234	90369
PVK (%)	28	47	28	47
Ensayo de desgaste*)	4,3	4,5	3,0	3,0

*) El ensayo de desgaste se llevó a cabo mediante

un cuchillo redondo de WMF a 20 revoluciones por minuto con desplazamiento de empuje hacia delante, un ángulo de 45° y un peso de 120 g. La evaluación corresponde a la de la prescripción general.

5 Ejemplo 4 (B4)

Se ensayaron una pintura para decoración a base de una frita de vidrio que contiene plomo (nº 90369 de Cerdec AG) y 47 % en peso de una zeolita que contiene oro. El PVK ascendió a 54 %. Después del empastado y la cochura a 1180°C / 90 minutos se llevó a cabo el ensayo de desgaste sobre un plato de porcelana conforme al Ejemplo 3. La evaluación del ensayo de desgaste era 5,0.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de decoraciones para vajillas con resistencia incrementada a las huellas de desgaste ocasionadas por los cubiertos, el cual abarca la aplicación sobre la vajilla de un componente que confiere color y una pintura para decoración que contiene un fundente de vidrio, y el curado al horno de la decoración, **caracterizado** porque como componente que confiere color se utiliza un tamiz molecular cargado con al menos un metal de la serie V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt y/o un ion o un compuesto del metal, y porque la decoración se cura al horno bajo unas condiciones, bajo las cuales el tamiz molecular se

convierte en parte componente del fundente de vidrio.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como componente que confiere color se utiliza un tamiz molecular cargado esencialmente con un metal de la serie Au, Pd, Pt y Cu.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la decoración se aplica sobre porcelana vitrificada y se cura al horno a una temperatura en el intervalo de al menos 1000 a 1250°C.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la decoración se cura al horno a una temperatura en el intervalo de 1000 a 1250°C.

20

25

30

35

40

45

50

55 **NOTA INFORMATIVA:** Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

60
65
65

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.